

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-211831

(43)Date of publication of application : 02.08.1994

(51)Int.Cl.

C07D311/82
C07C 49/643
C07C 62/14
C07C205/06
C07C211/31
C07C255/47
C07C317/24
C07D311/84
C07D311/88
C07D311/92
C07D335/12
C07D335/14
C07D335/18
C07D345/00
C08F 2/50
C09B 11/28
C09K 11/06
G03F 7/028

(21)Application number : 04-127785

(71)Applicant : SPECTRA GROUP LTD INC

(22)Date of filing : 20.05.1992

(72)Inventor : NECKERS DOUGLAS C
SHI JIANMIN

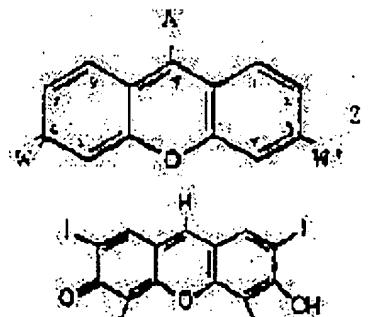
(30)Priority

Priority number : 91 702886	Priority date : 20.05.1991	Priority country : US
91 756611	09.09.1991	US
91 772103	07.10.1991	US

(54) FLUORONE AND PYRONIN Y DERIVATIVES

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain new fluorone and pyronin Y derivatives having an advantage of absorbing light at high wavelength which are useful as fluorescers and as photoinitiators, in particular as fluorescers and fluorescein dyestuffs in immunoanalysis.



CONSTITUTION: Compounds of formula I [A is H, alkyl, alkenyl, alkynyl, dichlorotriazinylamino or an electron withdrawing group having a stronger electron withdrawing group than phenyl or substd. phenyl; W and W' are each O, O-, NR2+ or NR2 (R is H, alkyl, aralykyl or aryl); Z is H or a counter ion), such as 2,4,5,7-tetraiodo-3-hydroxy-6-fluorone of the formula II are provided. Exemplary compounds of formulae I and II are obtained by reacting 3,6- dihydroxyxanthane of formula V with iodic acid in a soln. of anhydrous ethanol, in which the compd. of formula V is obtained from a compd. of formula III via a compd. of formula IV.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-211831

(43)公開日 平成6年(1994)8月2日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 7 D 311/82		9360-4C		
C 0 7 C 49/643		7188-4H		
62/14		8930-4H		
205/06		7188-4H		
211/31		9280-4H		

審査請求 未請求 請求項の数30 O L (全 19 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平4-127785
(22)出願日	平成4年(1992)5月20日
(31)優先権主張番号	702, 886
(32)優先日	1991年5月20日
(33)優先権主張国	米国 (U.S.)
(31)優先権主張番号	756, 611
(32)優先日	1991年9月9日
(33)優先権主張国	米国 (U.S.)
(31)優先権主張番号	772, 103
(32)優先日	1991年10月7日
(33)優先権主張国	米国 (U.S.)

(71)出願人	592107484 スペクトラ・グループ・リミテッド・イン ク アメリカ合衆国・オハイオ・43537・マウ ミー・スイート・エイチ・インディアン・ ウッド・サークル・1722
(72)発明者	ダグラス シー・ネッカーズ アメリカ合衆国・オハイオ・43551・ペリ ースバーグ・セコア・ウッド・レーン・ 108
(74)代理人	弁理士 志賀 正武 (外3名)

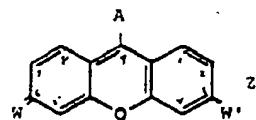
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 フルオロンおよびピロニンY誘導体

(57)【要約】

〔構成〕一般式、

〔化1〕



(式中、Aは、水素、アルキル基等および電子吸引性を有する電子吸引基であり、WおよびW'は、OおよびO⁻、ならびにNR₂⁺およびNR₂からなるグループからそれぞれ選択されたものであり、Rは、水素原子、低級アルキル基等であり、Zは水素原子もしくは対イオンである。)で示される化合物である。

〔効果〕この化合物は、長波長の光を吸収することができるという利点を有し、蛍光剤、光重合開始剤として有用である。

(2)

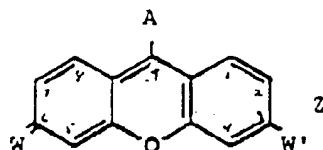
特開平6-211831

1

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式、

【化1】



示される化合物であって、

式中、Aは、水素、アルキル基、アルケニル基、アルキニル基、ジクロロトリアジニルアミノまたはフェニル基もしくは置換されたフェニル基より強い電子吸引性を有する電子吸引基であり、

WおよびW'は、OおよびO⁻、ならびにNR₂⁺およびNR₂からなるグループからそれぞれ選択されたものであります。

Rは、水素原子、低級アルキル基、アラルキル基、もしくはアリル基、およびZが水素原子もしくは対イオンであります。

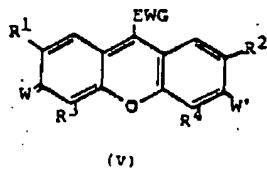
さらに本化合物は2、4、5および7位が非置換もしくは置換されたものであってもよく、

Aが水素原子もしくはメチルである場合は、化合物が2、4、5および7位の内少なくとも1つが置換されていることを特徴とする化合物

【請求項2】 Aが、水素、アルケニル、アルキニル、ジクロロトリアジニルアミノ、COOR、COR⁵、CONR₂、C(O)OCOR、CN、NO₂、NCS、NCO、SO₂R⁵、SO₂R、SO₂NR₂およびCX³からなるグループから選択されたものであり、かつここでRが水素、アルキル基、アリル基、またはアラルキル基を示し、Xがハロゲン原子を示し、R⁵が水素、アルキル、アリル、アラルキル、N-イミドもしくはNR₂を示すことを特徴とする請求項1記載の化合物。

【請求項3】 一般式(v)で示され、

【化2】



(v)

式中、EGWがCOOR、COR⁵、CONR₂、C(O)OCOR、CN、NO₂、NCS、NCO、SO₂R⁵、SO₂R、SO₂NR₂およびCX³からなるグループから選択された電子吸引基であり、かつここでRが水素、アルキル基、アリル基、またはアラルキル基を示し、Xがハロゲン原子を示す。

WおよびW'は、OおよびO⁻、ならびにNR₂⁺およびNR₂からなるグループからそれぞれ選択されたもので

あり、Rが前記と同義であり、

R¹～R⁴が、同じでも異なってもよく、かつ水素、ハロゲン、アルキル、アルケニル、アリル、アラルキル、アルカニル、(CH₂)_nCOOR⁵、(CH₂)_nCONR₂、(CH₂)_nX、SO₂R、SO₂R⁵、SO₂NR₂、NO₂、(CH₂)_nNR₂、NCO、NCS、(CH₂)_nNCS、CNおよび(CH₂)_nCNからなるグループから選択されたものであり、さらにnが1～6であり、RおよびXが前記と同義であり、

10 R³とR⁴が、10から12員環で形成されてもよく、R⁵が、アルキル基、アリル基、アラルキル基、N-イミド、もしくはNR₂であり、Rが前記と同義であることを特徴とする請求項2記載の化合物。

【請求項4】 R₁およびR₂が、アルキル基であることを特徴とする請求項3記載の化合物。

【請求項5】 WがNR₂⁺であり、W'がNR₂であることを特徴とする請求項4記載の化合物。

【請求項6】 WがOであり、W'がO⁻であることを特徴とする請求項4記載の化合物。

20 【請求項7】 EWGがCNであることを特徴とする請求項6記載の化合物。

【請求項8】 EWGがCNであることを特徴とする請求項5記載の化合物。

【請求項9】 EGWがCNであることを特徴とする請求項1記載の化合物。

【請求項10】 EWGがCF₃であることを特徴とする請求項3記載の化合物。

【請求項11】 WがOであり、W'がO⁻であることを特徴とする請求項1記載の化合物。

30 【請求項12】 Aがジクロロトリアジニルアミノであることを特徴とする請求項1記載の化合物。

【請求項13】 R³および/またはR⁴が、前記化合物を配位子類似体もしくは抗体へ結合させるための官能基を有することを特徴とする請求項3記載の化合物。

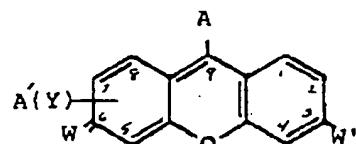
【請求項14】 前記官能基が、COOR⁵もしくはNR₂であることを特徴とする請求項13記載の化合物。

【請求項15】 R³およびR⁴が、環を形成するように結合していることを特徴とする請求項3記載の化合物。

【請求項16】 R¹～R⁴の内の少なくとも1つが、前記化合物の分子内イオン化を形成する官能基を有することを特徴とする請求項3記載の化合物。

40 【請求項17】 一般式(X)で示され、

【化3】



(X)

50 式中、Aが水素、アルケニル、アルキニル、ジクロロト

(3)

特開平6-211831

3

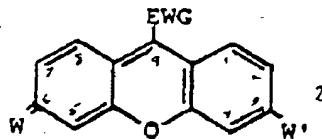
アジニルアミノ、COOR、COR⁵、CONR₂、C(O)OCOR、CN、NO₂、NCS、NCO、SO₂R⁵、SO₃R、SO₂NR₂およびCX³からなるグループから選択されたものであり、かつここでRが水素、アルキル基、アリル基、またはアラルキル基を示し、Xは同じでも異なってもよくかつハロゲン原子を示し、WおよびW'は、OおよびO⁻、ならびにNR₂⁺およびNR₂からなるグループからそれぞれ選択されたものであり、Rが前記と同義であり、R⁵が水素、アルキル基、アリル基、アラルキル基、N-イミドもしくはNR₂を示し、

そしてA'は、配位子類似体もしくは抗体を意味し、Yが結合基であり、A'(Y)の基が、2、4、5、もしくは9位であり、残りの部分が置換されもしくは非置換であることを特徴とする化合物。

【請求項18】 オイル媒体と蛍光染料とを有するオイル漏れを検出すための組成物において、

前記染料が、以下の一般式で示され、

【化4】



式中、EWGが、フェニル基もしくはハロゲンもしくはカルボニル基で置換されたフェニル基より強い電子吸引性を有する電子吸引基であり、*

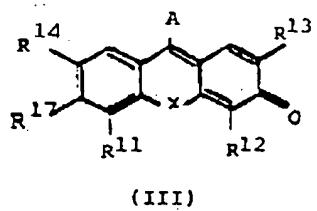
20

【請求項22】 官能基が、オキシアリル、スルフォニル、N-イミドまたはカーボアミドスルフォニルであることを特徴とする請求項14記載の化合物。

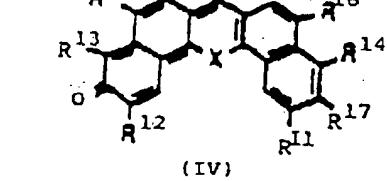
【請求項23】 R³およびR⁴が、10～12員環を形成して結合していることを特徴とする請求項3記載の化合物。

【請求項24】 一般式(III)または(VI)で示され、

【化5】



*



式中、Xが、酸素、イオウ、セレン、テルルまたはC=Oであり、Aが水素、アルケニル、アリル、または第4級アミノ基、ニトロ基、ニトロソ基、シアノ基、-SO₂R'、-SO₂R'、ハロゲン、トリハロメチル、-COHO、カルバモイル、サルファモイル、サルフィニルおよび-COOOR'からなるグループから選択される電子吸引基であり、かつここでR'が水素、アルキル基、アリル基、またはアラルキル基であり、

40

R¹¹～R¹⁶が、同じかでも異なっていてもよく、かつ水素もしくはハロゲン原子を示し、

R¹⁷が、ハロゲン原子または-OR'基であることを特徴とする化合物。

【請求項25】 前記フルオロン(fluorone)が、式(VI)で示され、

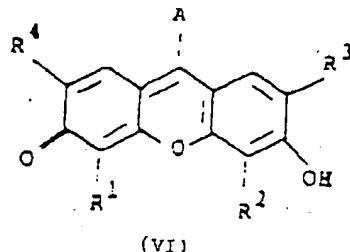
【化6】

(4)

特開平6-211831

5

6



式中、A、R' および R¹¹～R¹⁴ が、一般式 (III) 内で定義されているものであることを特徴とする請求項 2 記載の化合物。

【請求項 2 6】 Aが、電子吸引基であることを特徴とする請求項 2 5 記載の化合物。

【請求項 2 7】 Aが、水素原子、アルキル基、アルケニル基またはアリル基であることを特徴する請求項 2 5 記載の化合物。

【請求項 2 8】 Aが水素であり、R¹¹～R¹⁴ が臭素であることを特徴とする請求項 2 7 記載の化合物。

【請求項 2 9】 R¹¹～R¹⁴ が、水素であることを特徴とする請求項 2 4 記載の化合物。

【請求項 3 0】 光重合開始剤として用いられる特徴とする請求項 2 4 記載の化合物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【産業上の利用分野】 本発明は、蛍光剤、または光触媒として使用される新規な化合物に関するものである。

【0 0 0 2】

【従来の技術およびその課題】 従来、免疫分析に用いら*

れる蛍光剤は、吸収される波長が限定されているため問題があった。また、現在は、免疫分析を行うために、一般的には、励起エネルギーを吸収することを避けるため、血液から血液細胞を除去することが必要であるという問題があった。

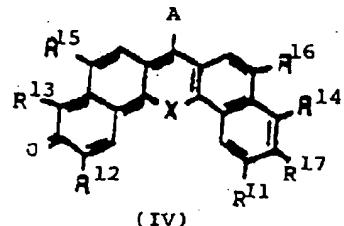
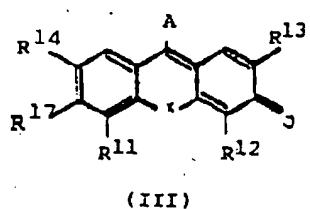
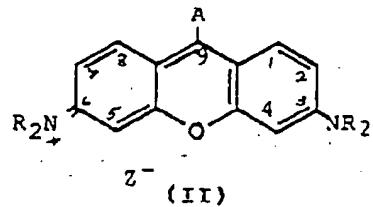
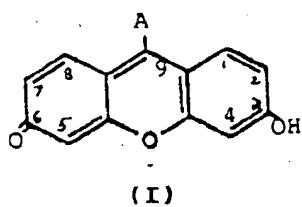
【0 0 0 3】 また、従来のエンジンにおける漏れ検知のための蛍光オイルに用いられる蛍光染料は、オイルおよびオイル添加物の吸収の競争のため、オイル漏れを検知するには、十分なレベルの蛍光を呈するために、染料を励起させるための高電圧ランプを使用する必要があるという問題があった。

【0 0 0 4】

【課題を解決するための手段】 本発明は、以下に示す新規な化合物を提供することにより上記課題を解決するようにした。本発明の化合物は、以下に示す一般構造式 (I)、(II)、(III)、および (IV) を有する。

【0 0 0 5】

【化 7】



【0 0 0 6】 ただし、構造式中 A は、水素、アルキル基、アリル基、アルケニル基、アルキニル基、またはジクロロトリアジニルアミノ基、またはハロゲン置換フェニル基、カルボキシル置換のフェニル基のフェニル基よりも強い親電子的基 (EWG) であり、X は、酸素、硫

黄、セレンウム、テルル、または >C=O、好ましくは、酸素であり、Z は、カウンターイオンであり、R は、水素、アルキル、アリル、またはアラルキル、R¹¹ から R¹⁴ は、水素原子、またはハロゲン原子が存在する、同じ、または異なる基であり、そして R¹⁷ は、式一

(5)

特開平6-211831

7

8

OR' で表される基、または水素原子である。

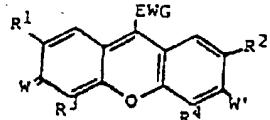
【0007】(I)、および(I I)で表される化合物は、2、4、5、および7の位置は、置換されても良いし、置換されなくてもよい。2、4、5、および7の位置が、置換されないと、Aは、水素、またはメチル基ではない。本願発明の1つの実施例は、A、2、4、5、または7の位置が、免疫学的検定に使用される配位子類似体、または抗体に対して化合する化合物として役立つ官能基により置換されている。他の実施例では、化合物は、オイルに可溶にし、そしてオイル洩れ検出に使用される蛍光剤色素として使用される親油性の一部分で置換した化合物である。他の実施例では、光触媒として使用される化合物を提供するために、式(I I I)、および(I V)の様に、2、4、5、または7の位置が、臭素原子、よう素原子によって置換されてもよい。

【0008】構造、および置換したいで、本願発明の化合物は、可視光線、赤外線、および蛍光を発するラジカル、または発生するフリーラジカルを吸収する。一般的なフルオレセイン色素と比較すると、A置換基を付加、およびさらに特には、9位置を強いEWGで置換すると、最大吸収が、長波長側に約100nm伸びる。

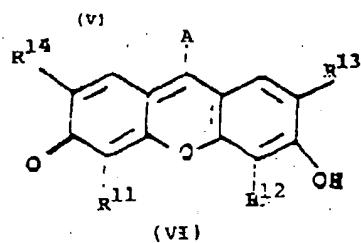
【0009】本願発明の化合物は、より好ましくは、以下に示す式(V)によって示される。

【0010】

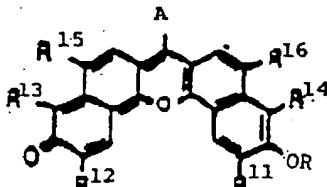
【化8】



30



(VI)



(VII)

【0013】ただし、R¹、およびR¹¹からR¹⁶は、先に限定した通りである。

【0014】R⁵が、N-イミド、またはNR₂である化合物は、N-ヒドロキシサクシニアミド、またはN-ヒドロキシアミンのようなN-ヒドロキシイミドのエステルである。概して、R¹、およびR²は、同じであり、R³、およびR⁴も同じである。

【0015】免疫学的検定に使用するためには、R¹からR⁴の少なくとも1つは、好ましくは、配位子類似体、抗体、または類似した基体と結合を可能にする色素であるアミノ基、カルボキシル基、スルフィニル基、スルフォニル基、イソシアネイト基等のような官能基を含

40 有する。

【0016】オイル洩れ検出に使用するためには、R¹からR⁴は、所望のオイル溶解性段階を色素に与え得るものの中から選択される。2および7位置にアルキル基を付加することは、赤の領域で、少なくとも20nm吸収を広げ、蛍光剤の収率を増加させ、漂白割合を減少させる。

【0017】光触媒として使用するためには、R¹¹からR¹⁶の少なくとも一つが、ハロゲンでなければならぬ。R¹¹からR¹⁶で示されるハロゲン原子の例は、塩素、臭素、およびよう素である。式(V I)のR¹¹からR¹⁶、および式(V I I)のR¹¹からR¹⁶は、同じであ

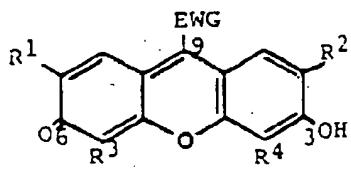
(6)

特開平6-211831

9

り、臭素、またはよう素を示す。式 (VIII) の R^{12} 、 R^{13} 、および式 (V) の R^{11} から R^{16} は、ハロゲンで、 R^{11} から R^{16} のバランスは、水素である。

【0018】本願発明にかかる光触媒は、5、7-ジイオド-3-メトキシ-6-フルオロン、2、4、5、7-テトライオド-3-ヒドロキシ-6-フルオロン、2、4、5、7-テトラブロモ-3-ヒドロキシ-6-フルオロン、9-シアノ-3-ヒドロキシ-2、4、5、7-テトライオド-6-フルオロン、および9-シアノ-3-ヒドロキシ-2、4、5、7-テトラブロモ*10

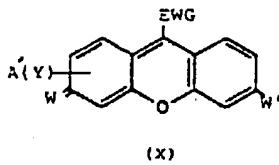


(VIII)

【0022】本発明は、一般式 (X) で示される免疫学的検定の追跡子 (トレイサー) を提供するものである。

【0023】

【化11】



(X)

【0024】式中 Y は結合のための基であり、A' は米国特許第 4, 585, 862 号明細書内で定義される配位子-類似体 (ligand-analog) である。そして、EWG、W および W' は、上述したものと同義である。米国特許第 4, 585, 862 号明細書には、参考として含まれている。一つの実施例において、結合基 Y は、上述した官能基 R^1 ～ R^4 の一つの類似体である 2 倍のものである。特に有用な結合基は、オキサリル (oxaryl) 基、サルフォニル (sulfonyl) 基、ヒドロオキシミド基またはカーボアミドスルフォニル (carboamidosulfonyl) 基に含まれるものである。他の実施例において、抗体または配位子-類似体は、以下の式 (VII) において部分 X' を経て三環の核へ結合される。また、他の実施例においては、結合は 9 位で A の部分を経したものである。免疫学的検定において有用である一つの化合物が、9 位で水素により置換され、2、4、5 および 7 位の一つでシアノ、イソシアネートまたはイソチオシアネートにより置換される。

【0025】R および R^1 ～ R^5 により表されるアルキル基の典型的な例は、炭素数が 1 ～ 10 までの直鎖、分岐鎖および環状のアルキル基である。R および R^1 ～ R^5 により表されるアルキル基の典型的な例には、アルキル基、

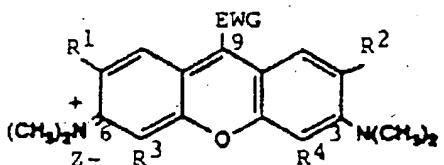
* - 3-ヒドロキシ-6-フルオロンを含有する。

【0019】蛍光発光を示すためには、化合物は、イオン化されていなければならぬ。本願発明の他の実施例では、R²、またはR⁴は、W/W' における化合物の分子内のイオン化を作り出す一部分を含有する。

【0020】本発明のより好ましい実施例によれば、化合物は、以下に示す式 (VIII) および (IX) によって示される。

【0021】

【化10】



(IX)

$(CH_2)_p$ 、COOR、 $(CH_2)_pX$ および $(CH_2)_pNR_2$ (ここで R および X は、上述したものと同義であり、p は 0 から 6 である。) で置換されたもの、または非置換のフェニル基を含むものである。R¹ ～ R⁵ で示されるアルキル基の代表的な例としては、ベンジル、フェニチル等のような炭素数が 7 から 20 を有するアラルキル基を含むものである。

【0026】アラルキル基の代表的な例は、炭素数が 1 ～ 6 を有する直鎖もしくは分岐鎖を有するアルキル基によりオルトもしくはパラの一で置換されたフェニル基のような炭素数が 7 ～ 20 有するアルカリル基を含むものである。EWG または R¹ ～ R⁵ により示されるアルケニル基の代表的な例には、ビニル基、アリル (allyl) 基、1-プロペニル基、1-ブチニル基、および 1, 3-ブタジエニル基のような炭素数が 2 ～ 10 を有するアルケニル基を含むものである。

【0027】EWG により示されるアルキニル基の代表的な例には、1-ブロビニル基、1-ブチニル基等のような炭素数が 10 までのアルキニル基を含むものである。X もしくは R¹ ～ R⁵ および R¹¹ ～ R¹⁶ で示されるハロゲン原子の代表的な例としては、フッ素、塩素、臭素、ヨウ素および適当な臭素または塩素を含むものであり、蛍光剤の場合は、フッ素もしくは塩素が好ましく、光重合開始剤の場合は臭素もしくはヨウ素がましい。

【0028】R³ および R⁴ が環を形成して結合している場合は、本発明による化合物の一つの種類として、式 XI により示される。

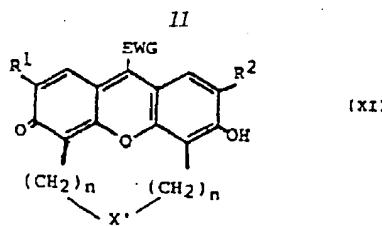
【0029】

【化12】

(7)

特開平6-211831

12



【0030】式中、EWG、R¹、およびR²は、上述したものと同義であり、nは2または3であり、X'はN H、NR⁶、O、PR⁶、CHR⁶である。ここで、R⁶はR¹～R⁴と同様に定義されるが、R¹～R⁴と同じでも異なっていてもよく、さらに加えてジクロロトリアジニルで示されてもよい。分子内イオン化のために、R¹～R⁴の少なくとも一つは、W/W'がO/O⁻の場合は塩基性の官能基を有するであろうし、W/W'がNR₂⁺/NR₂である場合は酸性の官能基を有するであろう。このような基の例としてはアセチル基およびアミノ基である。*

*【0031】Zがアニオンの場合、Zにより示される対イオンの代表例には、塩素、臭素、ヨウ素、過塩素酸塩が含まれ、Zがカチオンの場合は、K⁺、Na⁺、アンモニウム、 fosfoniウム等のような1価のイオンが含まれる。

【0032】本発明によれば、550 nmより大きい波長、好ましくは580 nmより大きい波長を吸収する化合物を提供するものである。ほとんどの化合物において、これらのより長い波長を最大限吸収するのは、9位にシアノ基のような強力なEWGが存在することによるものであると考えられる。この効果は、置換基が以下の表のように定義された一般式(V)の化合物の以下に記載されている。

【0033】

【表1】

	W/W'	A/EGW	R ¹ /R ² R ³ /R ⁴	λ _{max} in EtOH	ε
1	0/0 ⁻	H	H	504	24700
2	0/0 ⁻	CN	H	594, 548	50300, 24700
3	0/0 ⁻	H	Br	530	39300
4	0/0 ⁻	CN	Br	626, 576	51400, 24500
5	0/0 ⁻	H	I	536	91200
6	0/0 ⁻	CN	I	638, 586	80000, 35000
7	0/0 ⁻	H	H	520	86000
8	0/0 ⁻	CN	H	618, 570	30500, 16600
9	0/0 ⁻	H	t-Bu	518	101000
10	0/0 ⁻	CN	t-Bu	614, 564	47400, 23200
11	0/0 ⁻	H	t-Bu	532	90800
12	0/0 ⁻	CN	t-Bu	636, 582	68300, 33600

【0034】より好ましい実施例によれば、化合物は650～700 nmの範囲で強力に吸収する。

【0035】

【実施例】一般式 (II) の化合物は、以下の反応図(Rea

ction Scheme) 1 を用いて 2, 2', 4, 4' - テトラヒドロオキシベンゾフェノンから得られる。

【0036】

【化13】

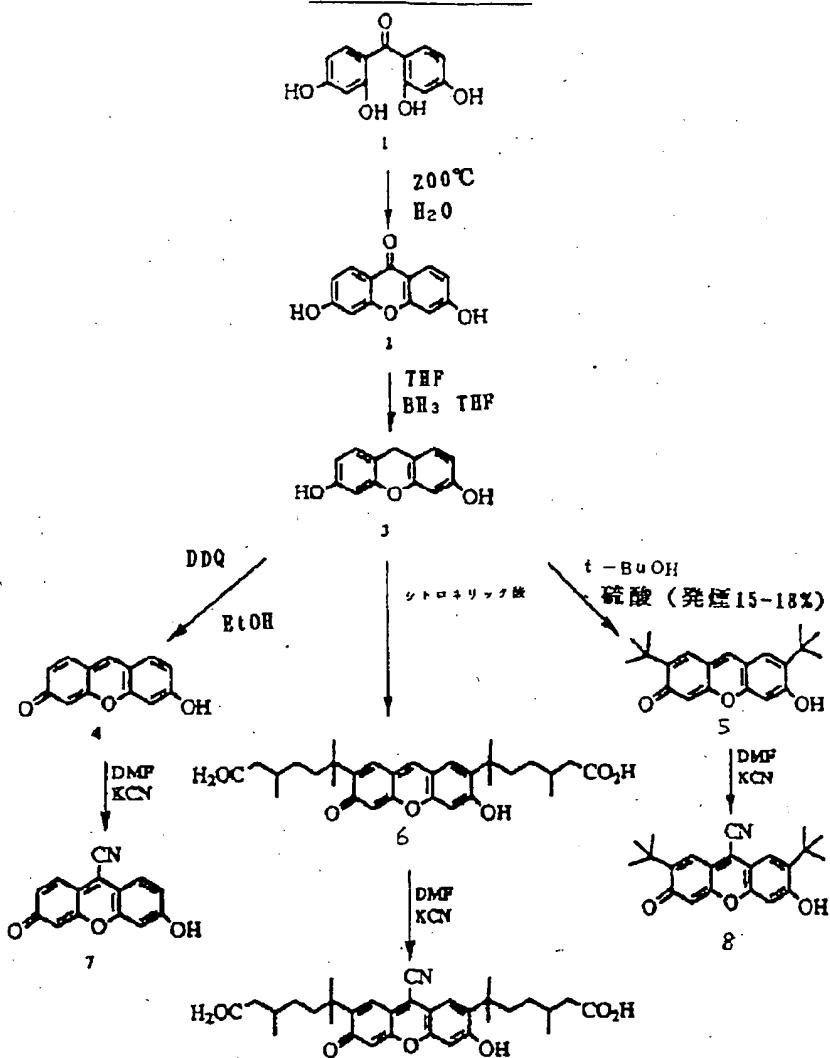
(8)

13

特開平6-211831

14

Reaction Scheme 1



【0037】テトラヨードおよびテトラプロモヒドロキシフルオロンは、以下の反応式2により、3、6-ジヒドロキシキサンタンから得ることが可能である。

【0038】
【化14】

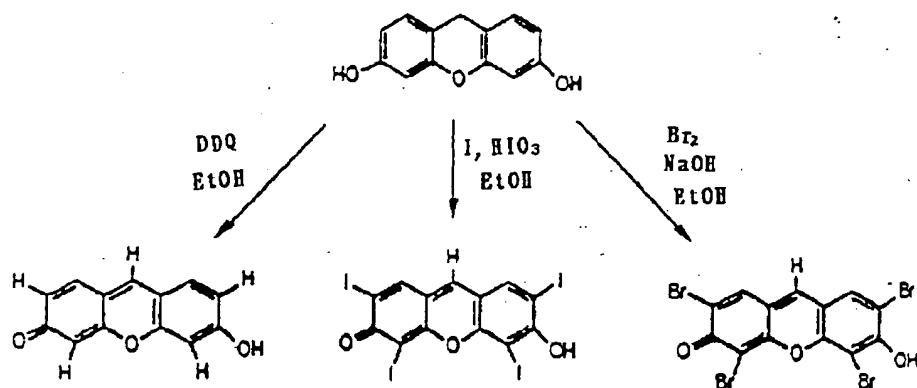
(9)

特開平6-211831

15

16

Reaction Scheme 2



【0039】合成例1

3、6-ジヒドロキシキサンタン

【0040】2、2'、4、4' -テトラヒドロキシベンゾフェノン (2.5 g, 10.15 mmol) が、20 ml の水中、195°C-200°Cで4時間、加熱された (アルドリッヂ圧力管)。冷却後、粗生成物は濾過され、25 ml の水と混合された。得られた懸濁液は、125分間還流され、約60°Cで濾過されたところ、純粋生成物、3、6-ジヒドロキシキサンタン、2.15 g が得られ、収率は90.4%であった。この生成物は、330°Cより下の温度では、溶融しなかった。

【0041】¹H NMR (DMSO) : 10.780 (s, 2H)、7.983 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz)、6.822 (m, 4H)
MS : 228, 200, 171, 115, 100, 69, 63

【0042】合成例2

3、6-ジヒドロキシキサンタン

【0043】3、6-ジヒドロキシキサンタン (4.6 g, 20.1 mmol) の1.6 LのTHF懸濁液に、1時間かけて、ボラン-テトラヒドロフラン錯体 (1.0 M, THF中、最初は反応性が高いので注意すること) が添加された。この混合物は、室温で、アルゴン雰囲気下、一昼夜攪拌したところ、透明な黄色の溶液が得られた。過剰なジボランは、注意深く、水、1Nの塩酸の順で添加することにより、分解され、透明な黄色の溶液となつた。テトラヒドロフランは、ロータリーエバボレーションにより除去され、得られた固体が濾過されて、水で洗浄後、10%の水酸化ナトリウムに再溶解された。この溶液は、濾過、冷却の後、塩酸を徐々に添加することにより、再沈殿にふされたところ、黄色の固体が得られた。この固体を濾過後、水で洗浄し、真空中で乾燥すると、40.14 g (93%、融点207-208) の3、6-ジヒドロキシキサンタンが得られた。

【0044】¹H NMR (DMSO) : 9.41 (s, 2H)、6.97 (d, 2H, *J* = 8.4 Hz)、6.4 (dd, 2H, *J* = 8.4, 2.4 Hz)、6.39 (d, 2H, *J* = 2.4 Hz)、3.765 (s, 2H)

【0045】合成例3

3-ヒドロキシ-6-フルオロン

【0046】合成例2で得られた3、6-ジヒドロキシキサンタン (2.14 g, 10 mmol) の60 ml のエタノール溶液に、25°Cで、DDQ (2.78 g, 1.2 mmol) が添加された。この反応混合物は、室温で、8時間攪拌された。黄色の沈殿が濾過されてエタノールで洗浄されたところ、3-ヒドロキシ-6-フルオロン (1.9 g) が、90%の収率で得られた。

【0047】¹H NMR (DMSO) : 8.203 (s, 1H)、7.589 (d, 2H, *J* = 8.6 Hz)、6.659 (d, 2H, *J* = 9.2 Hz)、6.478 (s, 2H)

 $\lambda_{\text{max}} = 500 \text{ nm}$ (メタノール)

【0048】合成例4

2、7-ジ-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-6-フルオロン

【0049】8.0 ml の15-18%の発煙硫酸が、3、6-ジヒドロキシキサンタン (10.7 g, 5.0 mmol) の50.0 ml の2-メチル-2-ブロパノール中に添加された。この混合物は、30分間攪拌され、1時間還流された。この後、15.0 ml の2-メチル-2-ブロパノールが添加され、この溶液はさらに2.5時間還流された。冷却すると、沈殿が析出し、これを濾過して水で洗浄したところ、2、7-ジ-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-6-フルオロン (15.8 g) が、97.5%の収率で得られた。

【0050】¹H NMR (DMSO) : 9.11 (s, 1H)、7.89 (s, 2H)、7.05 (s, 2H)、1.43 (s, 18H)

(10)

特開平6-211831

17

18

【0051】合成例5

2、7-ジ-*t*-ブチル-4、5-ジヨード-3-ヒドロキシ-6-フルオロン

【0052】最少量の水に溶解されたヨウ素酸(3.52 mg, 2.0 mmol)が、2、7-ジ-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-6-フルオロン(1.62 g, 5.0 mmol)およびヨウ素(1.27 g, 10.0 mmol)の、50 mlの無水エタノール50 ml溶液に、0℃で滴下された。この混合物は、2時間攪拌され、50 mlの冷却水が添加された。ここで得られた沈殿は、濾過され、少量のエタノールで洗浄された。

【0053】*HNMR* (DMSO) : 8.21 (s, 1H)、7.55 (s, 2H)、1.38 (s, 18H)

【0054】合成例6

2、7-ジ-*t*-ブチル-4、5-ジスルフルニル(disulfurnyl)-3-ヒドロキシ-6-フルオロン

【0055】3.0 mlの15-18%の発煙硫酸が、2、7-ジ-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-6-フルオロン(1.6 g, 4.9 mmol)に滴下された。この混合物は、溶解するまで攪拌され、徐々に、1.5時間で40-50℃に昇温された。氷(10-15 g)が、攪拌しながら0℃で注意深く、混合物に添加された。形成された沈殿は、濾過されたところ、2、7-ジ-*t*-ブチル-4、5-ジスルフルニル-3-ヒドロキシ-6-フルオロン(1.72 g)が、72%の収率で得られた。

【0056】*HNMR* (DMSO) : 9.7 (s, 1H)、8.17 (s, 2H)、1.40 (s, 18H)

【0057】合成例7

3、6-ジヒドロキシ-4、5-ジヨードキサンタン【0058】3、6-ジヒドロキシ-4、5-ジヨードキサンタン(9.6 g, 20.0 mmol)の100 mlのTHF懸濁液に、ボラン-テトラヒドロフラン錯体(1.0 M, THF中)が、室温で窒素雰囲気下、添加された。この反応は、室温で、5時間攪拌した後、0.5 Nの塩酸、20 mlを添加することにより、終了された。30分間攪拌された後、溶媒が除去された。残さは濾過されて、析出物が、0.1 Nの水酸化ナトリウム溶液に溶解された。このアルカリ性溶液は、濾過後、0.5 Nの塩酸により、酸性化された。形成された黄色の固体生成物が濾過された。3、6-ジヒドロキシ-4、5-ジヨードキサンタン(9.2 g, 96.6%)が得られた。

【0059】*HNMR* (DMSO) : 10.38 (s, 2H)、2.05 (d, 2H, J = 8.3 Hz)、6.67 (d, 2H, J = 7.8 Hz)、3.88 (s, 2H)

【0060】合成例8

4、5-ジヨード-3-ヒドロキシ-6-フルオロン

【0061】3、6-ジヒドロキシ-4、5-ジヨードキサンタン(2.33 mg, 0.5 mmol)の10 mlのエタノール溶液に、25℃で、2、3-ジクロロ-5、6-ジシアノ-1、4-ベンゾキノン(DDQ)(1.13 mg, 0.5 mmol)が添加された。この反応混合物は、室温で、4時間攪拌された。黄色の沈殿が濾過されてエタノールで洗浄されたところ、4、5-ジヨード-3-ヒドロキシ-6-フルオロン(1.89 mg)が、77.6%の収率で得られた。

【0062】*NMR* (DMSO) : 8.22 (s, 1H)、7.68 (d, 2H, J = 8.8 Hz)、6.84 (d, 2H, J = 8.3 Hz)

【0063】合成例10

9-シアノ置換キサンテン誘導体の一般的製造方法

【0064】シアノ化カリウム(2.0 mmol)が、9-水素置換キサンテン(1.0 mmol)の5.0 mlのDMF溶液に添加された。この反応は、原料が完全に消費されるまで、可視吸収スペクトルでモニターされた。反応溶液は、4:1のヘキサン:ジクロロメタンにより処理されたのち、形成された沈殿が濾過され、乾燥されて、5%の塩酸で処理され、水で洗浄された。9-シアノ置換フルオロン誘導体が、80-90%の収率で得られた。分析的に純粋な化合物は、TLC分離により単離された。

【0065】化合物: 9-シアノ-3-ヒドロキシ-6-フルオロン

【0066】*HNMR* (DMSO) : 7.28 (d, 2H, J = 9.24 Hz)、6.28 (dd, 2H, J = 9.24, 1.92 Hz)、5.94 (d, 2H, J = 1.98 Hz)

【0067】化合物: 9-シアノ-2、4、5、7-テトラ-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-6-フルオロン

【0068】*HNMR* (DMSO) : 7.79 (s, 2H)

【0069】化合物: 9-シアノ-2、4、5、7-テトラヨード-3-ヒドロキシ-6-フルオロン

【0070】*HNMR* (DMSO) : 8.01 (s, 2H)

【0071】化合物: 9-シアノ-4、5-ジヨード-3-ヒドロキシ-6-フルオロン

【0072】*HNMR* (DMSO) : 7.38 (d, 2H, J = 9.2 Hz)、6.46 (d, 2H, J = 9.2 Hz)

【0073】化合物: 9-シアノ-2、7-ジ-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-6-フルオロン

【0074】*HNMR* (DMSO) : 7.41 (s, 2H)、1.37 (s, 18H)

【0075】化合物: 9-シアノ-2、7-ジ-*t*-ブチル-4、5-ジヨード-3-ヒドロキシ-6-フルオロン

(11)

特開平6-211831

19

【0076】 HNMR (DMSO) : 7.28 (s, 2H)、1.34 (s, 18H)

【0077】 合成例 1 1

2、4、5、7-テトラヨード-3-ヒドロキシ-6-フルオロン (T I H F)

【0078】 最少量の水 (g に対して約1m1) に溶解されたヨウ素酸 (16.4 g, 93mmol) が、3、6-ジヒドロキシキサンタン (10 g, 46.7mmol) およびヨウ素 (29.8 g, 118mmol) の、1Lの無水エタノール溶液に、20分かけて滴下された。この混合物は、暗茶色溶液が、固体イニシエータが析出するにつれて赤橙色に徐々に変化する間、2時間攪拌された。この混合物は、1時間、60℃に加熱され、冷却後、濾過されて、水およびエタノールで洗浄された。粗固体物は、無水エタノールでトリティエート (tritiated) され、再濾過されて真空下で乾燥されたところ、赤色固体が29 g (87%) 得られた。

【0079】 H 1 N M R (D M S O) : 8.31 (s, 2H)、8.07 (s, 1H) *

化合物	max a	f b	f
HF	500504490	506513	.95c
T B H F	526530516	539	.52
T I H F	532536526	544549	.13

【0084】 ただし、a : MeOH、E tOH、10% MeOH/90%水

b : MeOH、E tOH

c : 10-7M

【0085】 合成例 1 3

2、4、5、7-テトラヨード-9-シアノ-3-ヒドロキシ-6-フルオロン

【0086】 シアン化カリウム (1.175 g, 18.0mmol) が、T I H F (10.74 g, 15.0mmol) の100m1のDMF溶液に添加された。この反応は、全てのT I H F が消費されるまで、可視スペクトルでモニターされた。反応溶液は、室温で真空ポンプで除去されて、残さが1:1のヘキサン:ジクロロメタンにより処理されたのち、形成された沈殿が濾過され、乾燥されて、18%の塩酸で処理され、水で洗浄された。

2、4、5、7-テトラヨード-9-シアノ-3-ヒドロキシ-6-フルオロン (10.60 g h) が得られた (97.5)。

【0087】

HNMR (DMSO) : 8.006 (s, 2H)
max (E I O H = 638 nm)

【0088】 合成例 1 4

6-ヒドロキシ-3-メトキシキサンタン

【0089】 3、6-ジヒドロキシキサンタン (7.0 g, 30.7mmol) が、水酸化ナトリウム水溶液 (2.5 g (62.5mmol) 200m1の水中) に溶解される。ジメチルサルフェート (3.2m1, 33.6 50

20

* $\lambda = 536 \text{ nm}$ (エタノール)

【0080】 合成例 1 2

2、4、5、7-テトラプロモ-3-ヒドロキシ-6-フルオロン (T B H F)

【0081】 3、6-ジヒドロキシキサンタン (4.28 g, 20mmol) のエタノール (150m1) 溶液に、水酸化ナトリウム溶液 (4.8 g, 120mmol, 1, 10m1の水中) が添加された。この溶液は、0℃に冷却され、B r 2 (22.4 g, 140mmol) が徐々に添加された。添加後、反応混合物が室温で8時間攪拌された。析出物が濾過され、エタノールで洗浄された。2、4、5、7-テトラプロモ-3-ヒドロキシ-6-フルオロン (9.6 g, 90.8%) が得られた。

【0082】 N M R (D M S O) : 8.309 (s, 1H)、8.244 (s, 2H)

$\lambda_{\text{max}} = 526 \text{ nm}$ (メタノール)

【0083】 以下の表において、イニシエータの特性が示されている。

pKa	E o x	E red	phos
5.97	1.34	-.99	—
3.28	1.099	-.95	—
4.08	1.04	-.95	676

mmol) が、攪拌しながら滴下され、終了と共に固体が形成される。さらに1時間攪拌して15分間還流される。さらなる塩基が、フェノールの溶解を完全にするために、添加される。濾過したところ、1が得られる。溶液は塩酸により酸性化され、濾過すると、原料と4の混合物が得られる。固体物は、約200m1のエタノール中、15分間還流し、原料を溶解させる。固体物は濾過されて、エタノールおよび水で洗浄される。これを数回繰り返すと、約50%の収率で、純粋な4が得られる。

【0090】 融点=303-306℃

N M R (200 MHz, d-D M S O) : 3.89 (s, 3H)、6.82 (d, 1H, J = 2.24 Hz)、6.87 (m, 1H)、6.99 (d d, 1H, J = 8.78, 2.20 Hz)、7.09 (d, 1H, J = 2.26 Hz)、7.99 (d, 1H, J = 8.52 Hz)、8.03 (d, 1H, J = 8 Hz)

【0091】 合成例 1 5

6-ヒドロキシ-3-メトキシキサンタン

【0092】 4 (4.0 g, 16.5mmol) の、無水THF (150m1) 溶液に、窒素雰囲気下、攪拌しながら、1MのB H 3 溶液 (41m1, 41mmol) が添加される。反応混合物は、室温で、一昼夜攪拌され、溶媒が除去されてフラスコが水酸化ナトリウム水溶液で洗浄されて、生成物が完全に溶解される。不純物を取り除くために濾過したのち、溶液は酸性化され、濾過されて、水で洗浄されると、黄色の5が3.73 g (99%) 得られる。

(12)

特開平6-211831

21

【0093】 NMR (200MHz, d-DMS)
 O) : 3.72 (s, 3H), 3.82 (s, 2H),
 6.46 (m, 2H), 6.63 (m, 2H), 7.00
 (d, 1H, J = 8.12Hz), 7.10 (d, 1H,
 J = 9.46Hz)

MS : 227, 212, 197, 184, 128

【0094】 合成例 16

5, 7-ジヨード-3-メトキシ-6-フルオロン

【0095】 最少量の水に溶解されたヨウ素酸 (0.2
 11g, 1.2mmol) が、5 (0.228g, 1mm
 ol) およびヨウ素 (0.508g, 4mmol) の、
 20mlのエタノール溶液に、攪拌しながら、室温で1
 時間かけて滴下され、15分間5-10°Cに加熱される。
 濾過して、水およびエタノールで洗浄すると、橙色の6
 が0.44g (92%) 得られる。

【0096】 NMR (200MHz, d-DMS)
 O) : 3.96 (s, 3H), 7.10 (dd, 1H, J
 = 8.72, 2.38Hz), 7.19 (d, 1H, J =
 2.38Hz), 7.86 (d, 1H, J = 8.74H
 z), 8.35 (s, 1H), 8.46 (s, 1H)

MS : 478, 450, 351, 323, 196, 18

22

1, 125

【0097】 前記合成例および反応式1に例示している
 ように、2位および7位は、求電子置換反応により、官
 能基が導入される。次いで、9位が、1、6-二共役付加
 反応により官能基化されて、自動酸化がおこる。たとえ
 ば、反応式1において、化合物8および9を参照のこ
 と。4位及び5位に官能基を導入することは、また、求
 電子置換反応により可能である。2, 7-ジ-*t*-ブチ
 ル-3-ヒドロキシ-6-フルオロンから、反応式1に
 おける化合物5 : 2, 7-ジ-*t*-ブチル-3-ヒドロ
 キシ-4, 5-ジヨード-6-フルオロンが、ヨードお
 よびHIO3を用いた反応により、調製される。2, 7
 -ジ-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-4, 5-ジスルフ
 ルニル-6-フルオロンは、化合物5から、15-18
 %の発煙硫酸を用いた反応により調製可能である。これ
 らの誘導体の各々は、合成例10の方法を用いて、DM
 F中、KCNと反応可能であり、相当する9-シアノ誘
 導体が得られる。4位および5位もまた、反応式3に示
 されるように、官能基化される。

【0098】

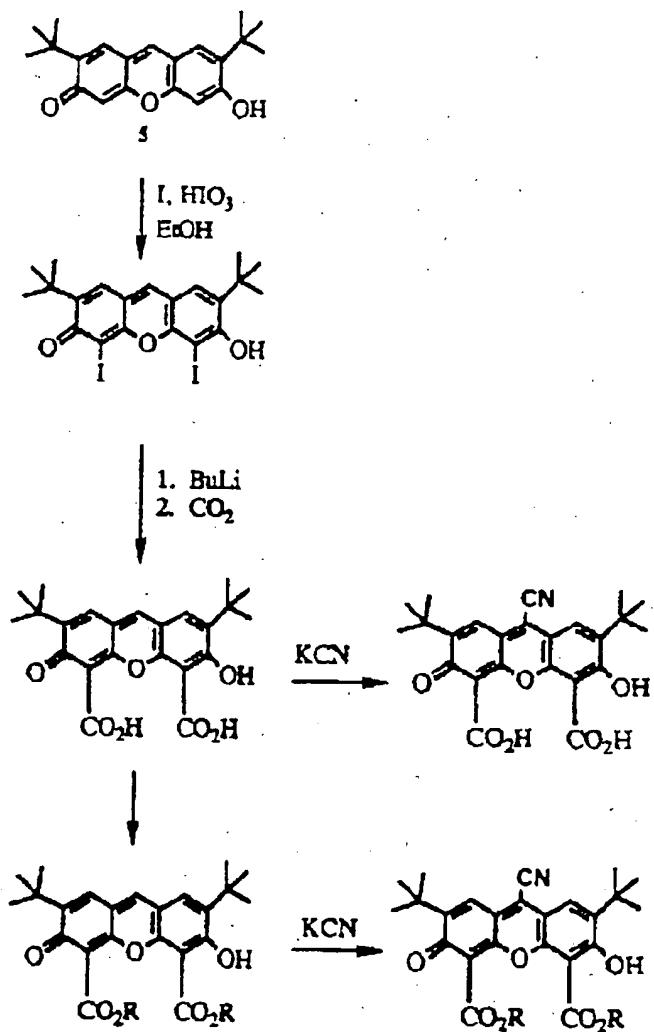
【化15】

(13)

23

特開平6-211831

24

Reaction Scheme 3

【0099】他の多くの4、5誘導体が、3-ヒドロキシ-4、5-ジヨード-6-フルオロン(DIHF)から調製可能であり、DIHFは、以下の反応式4により調製される。

【0100】

【化16】

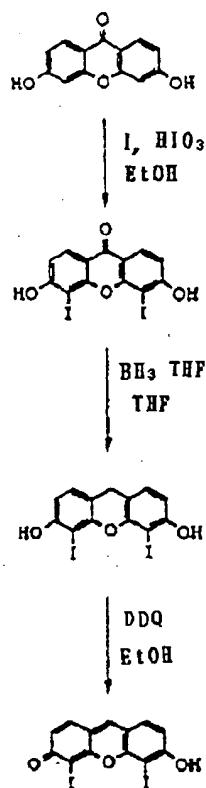
40

(14)

特開平6-211831

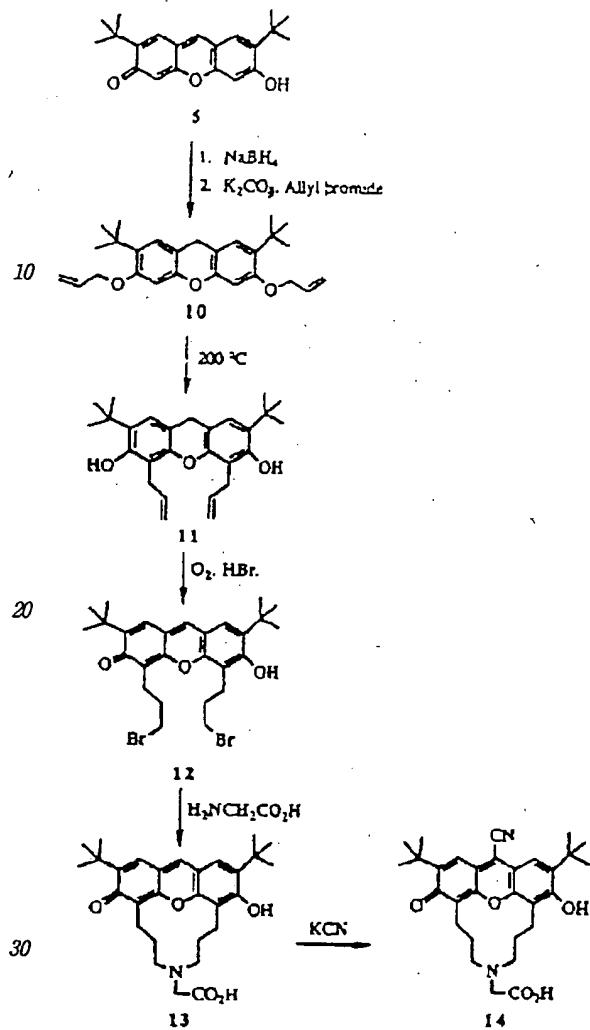
25

Reaction Scheme 4



26

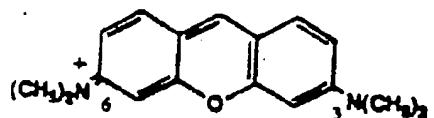
Reaction Scheme 5



【0101】一般式 (IX) の化合物は、相当するフルオロンのアミノメチル化ののち、9 位を官能基化するか、または、フルオロンの反応式 1 に示されたものと類似した反応を用いて、以下の化合物の官能基化により得られる。

【0102】

【化17】



【0103】化学式 (X I) の化合物は、以下の反応式 40 5 により調製可能である。

【0104】

【化18】

【0105】9-トリフルオロメチル誘導体の合成は、反応式 6 のように行なわれる。

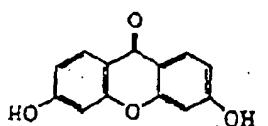
【0106】

【化19】

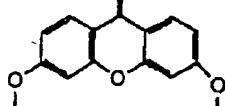
(15)

特開平6-211831

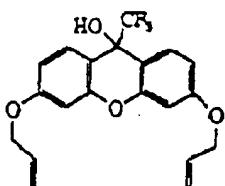
27

Reaction Scheme 6

Allyl bromide
 K_2CO_3
 DMF

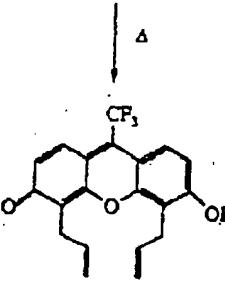


TMS-CF₃
 TBAP
 THF

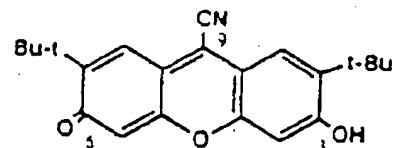


10

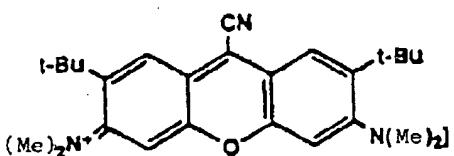
Δ



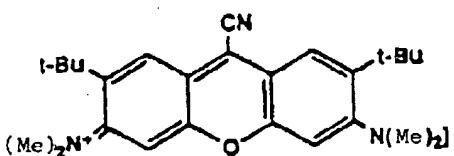
20



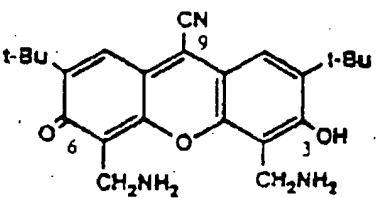
COMPOUND A



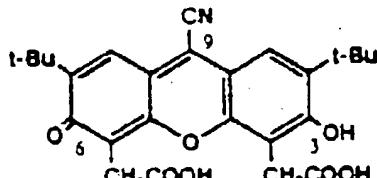
COMPOUND B



COMPOUND C



COMPOUND D



【0108】

【化20】

【0107】化学式 (III) および (IV) において
 R 7 が H の時、化合物は、デキドロキシフルオロンと称
 す。デキドロキシフルオロンの合成ルートは、反応式 6

【0109】

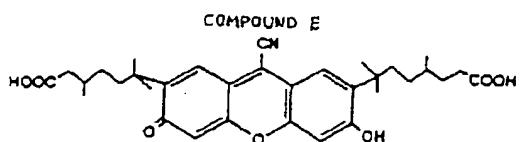
【化21】

(16)

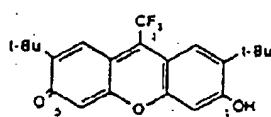
29

特開平6-211831

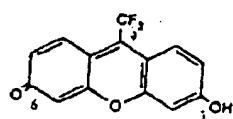
30



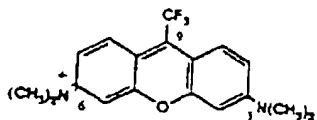
COMPOUND F



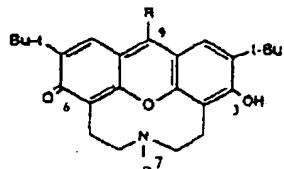
COMPOUND G



COMPOUND H



COMPOUND I



R = H, CN, CF₃,
 R⁷ = (CH₂)_nCOOH,
 (CH₂)_nNH₂
 n = 1-6

【0110】実施例1

以下の組成物が調製された。

【0111】組成物1

TMPTA	9.0 g
NVP	1.0 g
TIHF	3.6 mg
NPG	7.5 mg

【0112】組成物2

DHPHA	8.7 g
NVP	1.3 g
NPG	3.6 mg
TIHF	7.5 mg

【0113】組成物3

DHPHA	3.0 g
NVP	1.0 g
TIHF	3.6 mg

NPG 7.5 mg

TMPTA 2.0 g

エベクリル (Ebecryl) 370 4 oz

【0114】組成物4

40 NVP	1.0 g
TIHF	3.6 m

g	
NPG	7.5 mg
テトラエチレングリコールジアクリレート	9.0 g

【0115】結果

各組成物は、試験管にいれられ、広域光源にさらされた。すべての組成物は、迅速に硬化した。

【0116】本発明の化合物は、従来の光重合開始剤および蛍光染料と同様の使用が可能である。特に、免疫分析における蛍光剤およびフルオレセイン染料として有用

(17)

特開平6-211831

31

であり、さらに、米国特許第4585862号に記載されたタイプの分極免疫分析において有用である。これらの化合物は、従来の蛍光剤よりもより長い波長において吸収されるため、優位であり、化合物を励起させるためにHe/Neレーザーなどの高価でないレーザーを使用することが可能である。さらに、長波長吸収のためこれらの化合物を使用して、全血液において免疫分析することが可能である。現在は、一般的には、励起エネルギーを吸収することを避けるため、血液から血液細胞を除去することが必要である。

【01-17】本発明の化合物はまた、エンジンにおける漏れ検知に使用される、蛍光オイル添加物としても有用である。現在は、この工程に使用される蛍光染料は、オイルおよびオイル添加物の吸収の競争のため、オイル漏れを検知するには、十分なレベルの蛍光を呈するためには、染料を励起させるための高電圧ランプを使用する必要がある。本発明の化合物は長波長吸収するため、ほとんど吸収競争がおきず、オイル漏れを検知するには、より低い電圧ランプを使用することが可能である。オイルの他の組成物は、長波長において、あまり光を吸収しないものである。オイル漏れ検知に使用される特に好ましい蛍光剤は、上記反応式1に示された化合物5:2、7-ジ-*t*-ブチル-3-ヒドロキシ-6-フルオロンである。

【01-18】蛍光剤として特に有用な化合物は、R¹およびR²が置換され、R³およびR⁴が水素である、化学式I-Vの化合物である。免疫分析の使用においては、イオン性部が、水溶性を増すために、化合物に添加可能である。しかしながら、蛍光化合物においては、R¹-R⁴は、通常、プロムまたはヨウ素などの重原子ではない。蛍光剤は、後者化合物には観察されていない。しかしながら、これらは効果的な光重合開始剤である。蛍光性を有するための一般的な規則として、化合物はイオン化されなければならない。たとえばオイルのような極性でない媒体においては、分子内イオン化を起こすために、W/W' と相互に作用する、R¹-R⁴において、官能基を有する必要がある。

【01-19】フルオロン開始剤は好ましくは、共開始剤(coinitiator)と組み合わせて使用される。本発明に有用な共開始剤は、従来より知られている物の中から選択され、特に電子供与共開始剤から選択される。N-フェニルグリシン(NPG)が良く知られており、好ましい共開始剤である。他の有用な電子供与共開始剤の例は、イートン、D.F.、による"染料増感光重合"、アドバンス イン フォトケミストリ、13巻、427-486ページに記載されている。また、N,N-ジアルキルアニリン、および、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、およびアリルスルヒネートなどの他のターシャリーアミンも有用である。

【01-20】ジアルキルアニリンは、自動酸化剤として

10

32

機能するものであり、好ましくは、NPGのような電子供与体と組み合わせて使用される。本発明に使用されるN,N-ジアルキルアニリンの代表例としては、4-シアノ-N、N-ジメチルアニリン、4-アセチル-N、N-ジメチルアニリン、4-ブロモ-N、N-ジメチルアニリン、4-メチル-N、N-ジメチルアニリン、4-エトキシ-N、N-ジメチルアニリン、N、N-ジメチルチオアニシン、4-アミノ-N、N-ジメチルアニリン、3-ヒドロキシ-N、N-ジメチルアニリン、N、N、N'、N'ーテトラメチル-1、4-ジアニリン、4-アセトアミド-N、N-ジメチルアニリン、2-、6-ジエチル-N、N-ジメチルアニリン、N、N、2、4、6-ベンタメチルアニリン(PMA)、およびp-t-ブチル-N、N-ジメチルアニリンが挙げられる。

【01-21】トリエチルアミン、トリエタノールアミンなどの他のターシャリーアミンも有用な共開始剤である。

20

【01-22】有用な共開始剤の他のものとして、アルキルボレート塩があり、たとえば、化学式B R¹⁸ R¹⁹ R²⁰ R²¹で表わされるボレートアニオンのアンモニウム塩およびビリジニウム塩が使用される。ここで、R¹⁸-R²¹は、独立に、アルキル、アリール、アルカリル、アリル、アラルキル、アルケニル、アルキニル、脂環式化合物および飽和または不飽和ヘテロサイクリック基からなるグループから選択されるものである。

30

【01-23】R¹⁸-R²¹に代表されるアルキル基の代表例としては、メチル、エチル、プロピル、ブチル、ベンチル、ヘキシル、オクチル、ステアリルなどが挙げられる。アルキル基は、置換されてもよく、たとえば、1以上のハロゲン、シアノ、アシロキシ、アシル、アルコキシ、またはヒドロキシ基により置換されてもよい。R¹⁸-R²¹に代表されるアリール基の例としては、フェニル、ナフチル、および置換アリール基が挙げられ、メチルフェニル、ジメチルフェニルなどのアルカリルおよびアニシルなどが使用される。R¹⁸-R²¹に代表されるアラルキル基の代表例としては、ベンジル基が挙げられる。代表的な脂環式化合物は、シクロブチル、シクロベンチル、およびシクロヘキシル基である。アルキニル基の例としては、プロピニルおよびエチニルが挙げられ、アルケニル基の例としては、ビニル基が挙げられる。

40

【01-24】好ましくは、R¹⁸-R²¹のうちの少なくとも1つが3つ以下が、アルキル基である。各R¹⁸-R²¹は、20炭素数まで含有可能であり、典型的には、1から7の炭素数を有する。より好ましくは、R¹⁸-R²¹は、アルキル基およびアリール基またはアラルキル基をくみあわせたものがよく、たとえば、アルキルトリフェニルボレートのような、1つのアルキル基と3つのアリール基を組み合わせたものがより好ましい。有用な塩は、米国特許第4950581号に記載されている。

(18)

特開平6-211831

33

【0125】現在は、たとえば黒体放射硬化インクにおいて、高速が必要とされる場合、共開始剤として、N-フェニルグリシン (NPG) およびジイソプロピルジメチルアニリン (DIDMA) の組み合わせが使用されている。

【0126】本願発明において使用される、遊離ラジカル付加重合、または架橋可能な化合物の最も典型的な例は、エチレンically 不飽和化合物、より好ましくは、ポリエチレンically 不飽和化合物である。これらの化合物は、ビニル基、アリル基、および末端、またはペダントエチレンック不飽和化合物を有するポリマーのよう一つ、またはそれ以上のエチレンically 不飽和基を有するモノマーを含有する。一般に、遊離ラジカル架橋によって固体に変化する不飽和化合物が、ここでは使用される。そのような化合物は、当該技術においては周知であり、トリメチルオールプロパン (trimethylolpropane) ベンタエリトリトール、およびそのようなもの、アクリレイト、またはメタクリレイトターミネイティドエポキシ樹脂、アクリレイト、またはメタクリレイトターミネイティドポリエステル、その他のようなアクリリック、およびメタクリリックエステルのポリヒドリックアルコールを含有する。典型的な例は、エチレングリコールジアクリレイト、エチレングリコールジメタクリレイト、トリメチルオールプロパントリアクリレイト (trimethylolpropane triacrylate) (TMPTA)、ベンタエリトリトール、テトラメタクリレイト、ジベンタエリトリトール、ヒドロキシベンタクリレイト (DPHPA)、ヘキサンジオール-1、6-ジメタクリレイト、ヘキサンジオール、ジアクリレイト、ジエチレングリコール、ジメタクリレイト、ジグリシジルエーテルジアクリレイト (MW = 390)、トリメチルオール (trimethylol) プロパンエトキシレイトトリアクリレイト、ネオベンチルグリコールプロポキシレイトジアクリレイト、(MW = 428) である。N-ビニルピロリジン (NVP) のような、他のビニル化合物もまた、使用される。モノマーは選択され、フォトグラフィックスピード、および/または製造において所望の物理的特性を与るためにブレンドされる。モノマー選択、およびブレンドは、光触媒の充分な溶解性を保証するためになされる。特に好ましいモノマー組成物は、87%DPHPA、13%NVPである。他の好ましい成分は、TMPTA、DPHPA、およびNVPである。

【0127】本願発明の組成物においては、組成物の感度を制御するために、および/またはその感度を増加させるために、感光剤を混合することが望ましい。使用される感光剤は、アントラセン、およびそのナフタレン誘導体、アセトフェノン、ベンゾフェノン、2-アセトナフトン (2-acetonaphthone)、その他のように当該技術において知られているものを含有する。

34

【0128】溶媒は、かりに、光触媒が、モノマーに充分溶解しないなら、溶解させるために必要である。溶媒は、吸収スペクトルを、組成物の感度を一致させるためのシフトに使用される。使用される溶媒としては、N-ビニルピロリドン (N-vinylpyrrolidone)、および二トロベンゼンを例として挙げることができる。使用される他の溶媒は、容易に、明らかになる。

【0129】本発明にかかる光硬化組成物におけるフルオロン (fluorone)、および補触媒の量、モノマーの性質は、特に使用する組成物、放射源の放出特性、製造過程、重合生成物における所望の物理特性、およびその他のファクターによって変わる。このため、本願発明にかかる組成物は、一般に、以下に示す重量での組成範囲 (トータル 100 部をベースとする。) の中に含まれる。

【0130】

重合可能な化合物	50 から 99.7
フルオロン (Fluorone)	0.05 から 0.05
電子供与体	0.2 から 1g
自動酸化剤	0 から 3g
感光剤 (任意)	0.3 から 1g

【0131】より一般的な本願発明にかかる組成物は、以下に示す式を有するものであると予想される。

【0132】

重合可能な化合物	10 g
フルオロン (Fluorone)	2mg から 10mg
電子供与体	20mg から 100mg
自動酸化剤	0 から 3g
感光剤 (任意)	20mg から 100mg

【0133】本願発明にかかる光硬化組成物は、通常の方法における支持物によりコートされており、親油性ポリマー現像剤を形成するために、フォトリソグラフィー、またはフォトレジストに使用される。本願発明にかかる光硬化組成物の開発は、周知、または通常の方法でない方法、つまり、非重合モノマーのための溶媒は、晒されない場所の光硬化組成物を除去するために使用されるということが起因となった。

【0134】本願発明の組成物もまた、U. S. Pat. No. 4, 399, 209, No. 4, 440, 846 に開示されているように、カプセルに入れられており、そして現像形成試薬の溶出を制御するために使用される。後者の工程は、一般的に、光化学作用を有する放射に晒される光感光層、および圧力のような均一な破壊力に対して晒されるマイクロカプセルの層のイメージマイズを改良する。

【0135】本願発明にかかる光硬化組成物はまた、H u 11 によって、U. S. Pat. No. 4, 575, 330 に開示されているような 3 次元的なモデリング工程において、好ましく使用されている。核の厚さをより厚くすることが、可能であるために、モデルは、大きく

(19)

特開平6-211831

35

横断面を増加される。これにより、モデルを作るために必要な総合時間が減少する。特許請求された3次元モデルをもたらす化合物の他の利点は、縁の強度が高いということである。吸光度係数に依存して、本願発明にかかる組成物、および光感光物質は、この範囲において、放射するどのような源に対しても晒され、特にHe/Cdレーザー、または水素アークランプにも晒される。

【0136】本願発明はまた、総量計のフルオロン(fluorones)、さらに特には、UV検出、可視光線、および赤外線レーザーパルスの検出に使用される。放射に晒される時、フルオロン(fluorones)は、変色するので、それらは、記録のために使用され、光化学作用を有する放射に晒されたものを量的に表示できる。この目的のため、それらは、ポリビニルアルコール、ポリメチルメタクリレートのような混合しても化学変化を起こさないバインダーに拡散され、そして支持物でコートされる。検出器に使用するために、色が単独で変化することが好ましくない時、さきに示された光硬化組成物が役に立つ。組成物を晒すことは、タイプの表示、または晒される量の表示を変化を生じさせる。

【0137】感光剤物質に使用することに加えて、本願発明にかかる組成物はまた、光硬化インク(photocurable inks)、被覆剤、光粘着剤、印刷プレート、印刷回

36

路製造、および光硬化剤を使用するものを含む他の広いものに使用される。

【0138】本願発明は、遊離ラジカル重合が可能な組成物に関するものであることは、さきに述べたが、さきに述べたフルオロンはまた、イオンを含有する重合可能な組成物に使用され、特には、陽イオンイオンを含有する重合可能な組成物に使用されるということは予想される。本発明のこの実施例において、フルオロンは、ヨードニウム、ホスホニウム、スルホニウム、およびビリリウムスラットのようなオニオム塩と共に使用されている。オニオムスラットをベースとした陽イオン性重合可能な組成物は、U. S. Pat. No. 4,264,703、およびNo. 4,307,177(Crivel 10)、ヨーロッパ出願0408227A1に開示されている技術に示されている。

【0139】本発明の詳細を、より好ましい実施例を参照して説明したが、特許請求の範囲から逸脱しない限り、種々の応用、および改良が可能であるということは明白である。

【0140】

【発明の効果】本発明の化合物は、長波長の光を吸収することができるという利点を有し、蛍光剤、光重合開始剤として有用である。

フロントページの続き

(51) Int. Cl. 5	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C 07 C 255/47		9357-4H		
	317/24	7419-4H		
C 07 D 311/84		9360-4C		
	311/88	9360-4C		
	311/92	9360-4C		
	335/12			
	335/14			
	335/18			
	345/00			
C 08 F 2/50	MDN	7442-4J		
C 09 B 11/28		7306-4H		
C 09 K 11/06		Z 9159-4H		
G 03 F 7/028				

(72)発明者 ジアミン・シ

アメリカ合衆国・オハイオ・43402・ボーリング・グリーン・ナポレオン・ロード・アパート・14・214